

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平5-214246

(43)【公開日】

平成5年(1993)8月24日

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 5- 214246

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) August 24*

Public Availability

(43)【公開日】

平成5年(1993)8月24日

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1993 (1993) August 24*

Technical

(54)【発明の名称】

難燃性ポリアミド樹脂組成物

(51)【国際特許分類第5版】

C08L 77/00 LQW 9286-4J

C08K 5/3492 KKZ 7167-4J

【請求項の数】

1

【全頁数】

6

(54) [Title of Invention]

FLAME-RESISTANT POLYAMIDE RESIN
COMPOSITION

(51) [International Patent Classification, 5th Edition]

C08L 77/00 LQW 9286-4J

C08K 5/3492 KKZ 7167-4J

[Number of Claims]

1

[Number of Pages in Document]

6

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平4-18960

(22)【出願日】

平成4年(1992)2月4日

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 4- 18960

(22) [Application Date]

1992 (1992) February 4*

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000003159

【氏名又は名称】

東レ株式会社

【住所又は居所】

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

片岡 志郎

【住所又は居所】

愛知県名古屋市中区大津9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

(72)【発明者】

【氏名】

西村 透

【住所又は居所】

愛知県名古屋市中区大津9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

(72)【発明者】

【氏名】

岩元 正聡

【住所又は居所】

愛知県名古屋市中区大津9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

Abstract

(57)【要約】

【構成】

(A)ポリアミド樹脂 100 重量部に対し、(B)末端に炭素数 6~30 の炭化水素基を有する分子量 5000 以下のポリアミドオリゴマー0.001~10 重量部、(C)トリアジン系難燃剤 1~25 重量部を配合してなる難燃性ポリアミド樹脂組成物。

【効果】

本発明の難燃性ポリアミド組成物は、流動性、離型性が良好で成形サイクルを短縮することができ、生産性を著しく向上させることができるとともに得られた成形品は良好な外観で機械特性的にも優れ、難燃性を兼ね備えた成形品を得ること

000003159

[Name]

TORAY INDUSTRIES INC. (DB 69-053-5422)

[Address]

Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Muro-machi 2-2-1

(72) [Inventor]

[Name]

Kataoka Shiro

[Address]

Aichi Prefecture Nagoya City Minato-ku Oe-machi 9-1 Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) Nagoya Office *

(72) [Inventor]

[Name]

Nishimura *

[Address]

Aichi Prefecture Nagoya City Minato-ku Oe-machi 9-1 Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) Nagoya Office *

(72) [Inventor]

[Name]

Iwamoto Masaaki

[Address]

Aichi Prefecture Nagoya City Minato-ku Oe-machi 9-1 Toray Industries Inc. (DB 69-053-5422) Nagoya Office *

(57) [Abstract]

[Constitution]

Vis-a-vis (A) polyamide resin 100parts by weight , combining polyamide oligomer 0.001~10parts by weight , (C) triazine type flame retardant 1~25parts by weight below molecular-weight 5000 which possesses hydrocarbon group of carbon number 6~30 in (B) end , flame-resistant polyamide resin composition . which becomes

[Effect(s)]

As for flame resistance polyamide composition of this invention , fluidity , mold release property being satisfactory, it is possible to shorten molding cycle , molded article which as it can improve considerably, acquires productivity to be superior even mechanical property in good external appearance , because molded article which holds flame

ができるので工業的価値は大きい。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A)ポリアミド樹脂 100 重量部に対し、(B)末端に炭素数 5~30 の炭化水素基を有する分子量 5000 以下のポリアミドオリゴマー0.001~10 重量部および(C)トリアジン系難燃剤 1~25 重量部を配合してなる難燃性ポリアミド樹脂組成物。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリアミド樹脂とポリアミドオリゴマーならびにトリアジン系難燃剤からなる、難燃性、流動性、離型性ならびに機械特性に優れた難燃性ポリアミド樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

難燃性ポリアミド樹脂組成物としては、従来メラミンを含有するもの(特公昭 49-1714)、シアヌル酸を含有するもの(特開昭 50-105744)、あるいはメラミンとシアヌル酸の両者を含有するもの(特開昭 51-54655)などが知られており、電気・電子部品や自動車部品・機械部品など産業の幅広い分野で利用されている。

しかし、近年の部品の高性能化の要求や生産性向上の要求のために、成形サイクルの短縮およびさらなる機械特性の向上が望まれている。

【0003】

その改善方法として、ポリアミド樹脂にシアヌル酸メラミンとステアリステアレートを配合する方法が提案されており(特開昭 58-27744)、難燃性を保ったまま、離型性を改善することができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、離型性の改良、および可塑性の改良を目的とした上記の方法は、離型剤の添

resistance can be acquired the industrial value is large.

[Claim(s)]

[Claim 1]

Vis-a-vis (A) polyamide resin 100parts by weight , combining polyamide oligomer 0.001~10parts by weight and (C) triazine type flame retardant 1~25parts by weight below the molecular weight 5000 which possesses hydrocarbon group of carbon number 5~30 in (B) end , the flame-resistant polyamide resin composition . which becomes

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application]

It is something regarding flame-resistant polyamide resin composition where this invention consists of the polyamide resin and polyamide oligomer and triazine type flame retardant , is superior in flame resistance , fluidity , mold release property and the mechanical property .

[0002]

[Prior Art]

As flame-resistant polyamide resin composition , those which until recently contain melamine (Japan Examined Patent Publication Sho 49-1714) , those which contain cyanuric acid (Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-105744) , or melamine and thing (Japan Unexamined Patent Publication Showa 51-54655) etc which contains both of cyanuric acid are known , are utilized with broad field of industry such as electrical & electronic parts and automotive part * mechanical part .

But, for demand high efficiency of part of recent years and demand for productivity improvement , shortening molding cycle and improving of further mechanical property are desired.

[0003]

As improvement method , while method which combines melamine cyanurate and stearyl stearate in polyamide resin is proposed and (Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-27744) , maintains flame resistance , the mold release property can be improved.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

But, as for above-mentioned method which designates improvement of mold release property , and improvement of

加により難燃性が低下するばかりか、成形サイクルの短縮、離型性の向上が、いまだ満足すべきものではなく、引張強度や伸度に代表される機械特性が低下するなどの問題点がある。

【0005】

そこで本発明は、流動性、離型性をさらに改善しつつ、優れた機械特性、難燃性をもつ難燃性ポリアミド樹脂組成物の取得を課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

すなわち本発明は、(A)ポリアミド樹脂 100 重量部に対し、(B)末端に炭素数 5~30 の炭化水素基を有する分子量 5000 以下のポリアミドオリゴマー 0.001~10 重量部および(C)トリアジン系難燃剤 1~25 重量部を配合してなる難燃性ポリアミド樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

つまり、本発明の特徴はポリアミドと特定のポリアミドオリゴマーならびにトリアジン系難燃剤で構成することにより、難燃性、流動性、離型性を向上させ、かつ機械特性に優れた材料を見出した点にある。

【0008】

以下、本発明について詳しく述べる。

【0009】

本発明に用いられるポリアミドとしては、例えば環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物、二塩基酸とジアミンとの重縮合物などが挙げられ、具体的にはナイロン 6、ナイロン 4・6、ナイロン 6・6、ナイロン 6・10、ナイロン 6・12、ナイロン 11、ナイロン 12 などの脂肪族ポリアミド、ポリ(メタキシレンアジパミド)、ポリ(ヘキサメチレンテレフタルアミド)、ポリ(ヘキサメチレンイソフタルアミド)、ポリ(テトラメチレンイソフタルアミド)などの脂肪族・芳香族ポリアミド、およびこれらの共重合体や混合物を挙げることができる。

特に本発明に好適なポリアミドとしてはナイロン 6、ナイロン 6・6、ナイロン 6/6・6 を挙げることができる。

【0010】

plasticizing behavior as objective, flame resistance it decreases not only, shortening molding cycle and improving of the mold release property, are not something which still it should be satisfied with the addition of mold release, there is a or other problem where mechanical property which is represented in tensile strength and elongation decreases.

【0005】

this invention, while furthermore improving fluidity, mold release property, designates the acquisition of flame-resistant polyamide resin composition which has mechanical property, flame resistance which is superior as the problem then.

【0006】

[Means to Solve the Problems]

Namely this invention combining polyamide oligomer 0.001~10 parts by weight and (C) triazine type flame retardant 1~25 parts by weight below molecular weight 5000 which possesses hydrocarbon group of carbon number 5~30 in (B) end, vis-a-vis the (A) polyamide resin 100 parts by weight, is something which offers flame-resistant polyamide resin composition which becomes.

【0007】

In other words, as for feature of this invention flame resistance, fluidity, mold release property improving by the configuration doing with polyamide and specific polyamide oligomer and triazine type flame retardant, there is a point which discovers material which at same time is superior in mechanical property.

【0008】

You express in detail below, concerning this invention.

【0009】

You can list condensation polymer, dibasic acid of ring opening polymerization product, amino carboxylic acid or for example cyclic lactam and condensation polymer etc of diamine as polyamide which is used for this invention, concretely the nylon 6, nylon 4*6, nylon 6*6, nylon 6*10, nylon 6*12, nylon 11, nylon 12 or other aliphatic polyamide, poly (metaxylene adipamide), poly (hexamethylene terephthalamide), poly (hexamethylene isophthalamide), can list poly (tetramethylene isophthalamide) or other aliphatic-aromatic polyamide, and these copolymer and blend.

Especially, nylon 6, nylon 6*6, nylon 6/6*6 can be listed to this invention as preferred polyamide.

【0010】

ここで用いられるポリアミドの重合度については、特に限定されないが JISK6810 に従って 98%硫酸中濃度 1%、25 deg C で測定する相対粘度が重合安定性の点から 1.7 以上、加工性の点から 4.5 未満、特に 2.0 以上 4.0 未満、さらに 2.0 以上 3.5 未満であることが好ましい。

本発明に用いるポリアミドの重合方法は特に限定されず、熔融重合、界面重合、溶液重合、塊状重合、固相重合、およびこれらの方法を組み合わせた方法を利用することができる。

通常、熔融重合が好ましく用いられる。

【0011】

本発明において用いられる末端および分子量の制限されたポリアミドオリゴマーとは、分子量調節剤とともにラクタム、アミノカルボン酸、二塩基酸/ジアミンの重縮合によって得られるものである。

【0012】

これらのうちのポリアミド部分の原料としては、ピロリドン、ピペリドン、カプロラクタム、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム、グリシン、 β -アラニン、4-アミノブチル酸、5-アミノペンタン酸、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノナノン酸、11-アミノウンデカン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、フタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、エチレンジアミン、1,3(1,2)-ジアミノプロパン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ナノメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、イソホロンジアミンなどが挙げられ、これらの 1 種または 2 種以上を用いる。

【0013】

これらの原料から得られるポリアミドオリゴマーのうち、二塩基酸/ジアミンの組み合わせで得られるポリアミドオリゴマーがより好ましく、さらに二塩基酸またはジアミンの双方または一方の炭素数が 4 以下であることが好ましい。

【0014】

また本発明のポリアミドオリゴマーが末端に持つ炭素数 5~30 の炭化水素基としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシ

Especially it is not limited concerning degree of polymerization of polyamide which is used here, but following to JISK6810, relative viscosity which it measures with 98% sulfuric acid medium concentration 1%, 25 deg C from point of polymerization stability under 4.5 and under the especially 2.0 or greater 4.0, furthermore being under 2.0 or greater 3.5 is desirable from point of 1.7 or greater, fabricability.

polymerization method of polyamide which is used for this invention especially cannot be limited, can utilize method which combines melt polymerization, interfacial polymerization, solution polymerization, block polymerization, solid phase polymerization, and these method.

Usually, it can use melt polymerization desirably.

【0011】

Regarding to this invention, polyamide oligomer where end and molecular weight which are used are restricted with molecular weight regulator is something which is acquired with condensation polymerization of lactam, amino carboxylic acid, dibasic acid /diamine.

【0012】

As starting material of polyamide part amount among these, pyrrolidone, piperidone, caprolactam, enantiomeric lactam, caprylic lactam, lauryl lactam, glycine, β -alanine, 4-amino butyl acid, 5-amino pentanoic acid, 6-aminocaproic acid, 7-amino heptanoic acid, 9- [aminononano] acid, 11-amino undecanoic acid, malonic acid, succinic acid, adipic acid, pimelic acid, azelaic acid, phthalic acid, terephthalic acid, cyclohexane dicarboxylic acid, ethylenediamine, 1, 3 (1 and 2) -diamino propane, tetraethylene diamine, [heksamethylenediamine], you can list nano methylene diamine, undecamethylene diamine, dodecamethylene diamine, meta xylylene diamine, para xylylene diamine, isophorone diamine, etc use these one, two or more kinds.

【0013】

Among polyamide oligomer which are acquired from these starting material, polyamide oligomer which is acquired with combination of dibasic acid /diamine is more desirable, furthermore it is desirable for both parties of dibasic acid or the diamine or carbon number of one side to be 4 or less.

【0014】

In addition you can list to representative hexyl group, heptyl group, octyl group, ethylhexyl group, nonyl group, decyl group, undecyl group, dodecyl group, tetradecyl group, pentadecyl group, hexadecyl group, octadecyl group,

ル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トルイル基、ベンジル基、 β -フェニルエチル基などが代表的に挙げられる。

これらの炭化水素基はポリアミドオリゴマーの製造時にカルボン酸、および/またはアミンを分子量調節剤として添加することによって導入される。

これらの分子量調節剤の具体的な例としては、エナント酸、カプリル酸、ウンデカン酸、ラウリル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、トルイル酸、フェニル酢酸、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、オクタデシルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、 β -フェネチルアミンなどが挙げられる。

【0015】

本発明の末端および分子量の制限されたポリアミドオリゴマーは、先述のポリアミド部分の原料と分子量調節剤とをともに加熱反応させることによって得られる。

加熱温度は通常 160~320 deg C、好ましくは 180~300 deg C である。

【0016】

またポリアミドオリゴマーの全ての末端に炭化水素基が付加している場合に本発明の効果が最大限に発現するものの、必ずしも全ての末端に炭化水素基が付加している必要はなく、少なくともポリアミドオリゴマーの末端の 40%以上の末端、好ましくは 50%、より好ましくは 60%以上の末端に炭化水素基が付加していれば本発明の効果が得られる。

本発明に用いられるポリアミドオリゴマーの分子量は 5000 以下、好ましくは 3000 以下、より好ましくは 1500 以下である。

分子量が 5000 を越える場合には、ポリアミドオリゴマーの製造が困難になるばかりか、離型性、物性の改良効果が得られない。

また分子量の下限は特に限定されないが、分子内にアミド結合が少なくとも 3 つ以上存在していることが好ましい。

【0017】

本発明において、末端および分子量の制限されたポリアミドオリゴマーの配合割合は、ポリアミド

eicosyl group, cyclohexyl group, phenyl group, tolyl group, benzyl group, β -phenylethyl group etc as the hydrocarbon group of carbon number 5~30 which polyamide oligomer of this invention has in end.

These hydrocarbon group are introduced by fact that it adds carboxylic acid, and/or amine when producing polyamide oligomer as molecular weight regulator.

As concrete example of these molecular weight regulator, you can list enanthic acid, caprylic acid, undecanoic acid, lauric acid, palmitic acid, stearic acid, oleic acid, linolic acid, cyclohexane carboxylic acid, benzoic acid, toluic acid, phenylacetic acid, hexyl amine, octylamine, nonyl amine, decyl amine, undecyl amine, octadecyl amine, cyclohexylamine, benzylamine, β -phenethylamine etc.

【0015】

end of this invention and polyamide oligomer where molecular weight is restricted are acquired by starting material of previously expressed polyamide part amount and the fact that molecular weight regulator is done heated reaction together.

heating temperature is usually 160 - 320 deg C, preferably 180~300 deg C.

【0016】

In addition when hydrocarbon group has added to all end of polyamide oligomer, although effect of this invention reveals in maximum limit, if it is not necessary for hydrocarbon group to have always added to all end and the hydrocarbon group has added to end of end, preferably 50%, more preferably 60% or more of 40% or more of end of polyamide oligomer at least, effect of this invention is acquired.

molecular weight of polyamide oligomer which is used for this invention below preferably 3000 and below more preferably 1500 is 5000 or less.

When molecular weight exceeds 5000, production of polyamide oligomer not only becoming difficult, improvement effect of mold release property, property is not acquired.

In addition lower limit of molecular weight especially is not limited. It is desirable for amide bond 3 or more to exist at least in intramolecular.

【0017】

Regarding to this invention, proportion of polyamide oligomer where end and the molecular weight are restricted is

樹脂 100 重量部に対し、0.001~10 重量部、好ましくは 0.005~5 重量部、より好ましくは 0.01~2 重量部の範囲で用いられる。

0.001 重量部未満の場合、諸特性の改善効果が見られず、また 10 重量部を超えた場合においては、流動性、離型性は改善されるものの、成形時にガスが発生し成形品の外観を損ねたり、難燃性および機械特性が低下するので好ましくない。

【0018】

なお、離型剤や滑剤として従来よりエチレンビスステアリアルアミドに代表されるビスアミドが用いられてきた。

このビスアミド類をポリアミド樹脂、トリアミン系難燃剤とに配合した場合には、離型性は改善されるものの、難燃性、流動性、引張伸度などが悪化するという問題がある。

【0019】

すなわち、本発明の末端および分子量の制限されたポリアミドオリゴマーは、エチレンビスステアリアルアミドと分子構造が類似しているにもかかわらず、その効果が著しく異なる。

【0020】

よって、本発明において、N,N'-ビスステアリアルコハクアミドのような二塩基酸とモノアミンとのアミドやエチレンステアリアルアミドのようなジアミンとモノカルボン酸とのアミドは、末端および分子量の制限されたポリアミドオリゴマーには含まれないものとする。

【0021】

本発明で用いられるトリアジン系難燃剤としては、メラミン類、シアヌル酸類、メラミンシアヌル酸類が挙げられる。

これらトリアジン系難燃剤は単独もしくは併用が可能である。

以下に、これら化合物について具体的に説明する。

【0022】

メラミン類とは、メラミン、メラミン誘導体、メラミンと類似の構造を有する化合物あるいはメラミンの縮合物であり、例えばメラミン、アンメリド、アンメリン、ホルモグアナミン、グアニルメラミン、シアノメラミン、アリールグアナミン、メラム、メレム、メロン等が挙げられる。

used in range of 0.001 - 10 parts by weight , preferably 0.005~5parts by weight , more preferably 0.01~2 parts by weight vis-a-vis polyamide resin 100parts by weight .

0.001 When it is under parts by weight , not be able to see improvement effect of the characteristics , in addition when it exceeds 10 parts by weight , putting, although it is improved fluidity , mold release property , when forming gas to occur, to impair the external appearance of molded article , because flame resistance and mechanical property decrease, it is not desirable.

【0018】

Furthermore, bisamide which is represented from until recently in the ethylene bis stearyl amide as mold release and lubricant was used.

When this bisamide is combined with to polyamide resin , triamine flame retardant , as for mold release property although it is improved, there is a problem that flame resistance , fluidity , tensile elongation etc deteriorates.

【0019】

As for end of namely, this invention and polyamide oligomer where molecular weight is restricted, ethylene bis stearyl amide and molecular structure resemble of effect differ considerably in spite.

【0020】

Depending, regarding to this invention, amide of diamine and the mono carboxylic acid a amide of dibasic acid and monoamine like N, N'-bis stearyl amide and like the ethylene stearyl amide are not included in polyamide oligomer where end and molecular weight are restricted.

【0021】

melamine , cyanuric acid and melamine cyanuric acid are listed as triazine type flame retardant which is used with this invention .

These triazine type flame retardant alone or combined use are possible.

Below, you explain concretely concerning these compound .

【0022】

melamine , with condensate of compound or melamine which possesses melamine , melamine derivative , melamine and similar structure , you can list for example melamine , ammeline , ammeline , formoguanamine , guanyl melamine , cyano melamine , aryl guanamine , melam , melem , mellon etc.

【0023】

シアヌル酸類とは、シアヌル酸、イソシアヌル酸およびそれらの誘導体であり、例えばシアヌル酸、イソシアヌル酸、トリメチルシアヌレート、トリメチルイソシアヌレート、トリエチルシアヌレート、トリエチルイソシアヌレート、トリ(n-プロピル)シアヌレート、トリ(n-プロピル)イソシアヌレート、メチルシアヌレート、メチルイソシアヌレート、ジエチルシアヌレート、ジエチルイソシアヌレート等が挙げられる。

【0024】

メラミンシアヌル酸類とは、メラミンとシアヌル酸との等モル反応物であるが、必ずしも等モル反応物であるとは限らず、官能基の一部が遊離状態であっても、置換基で置換されていてもよい。

【0025】

特に本発明に好適なトリアジン系難燃剤としては、メラミンシアヌル酸が挙げられる。

【0026】

本発明において、トリアジン系難燃剤の配合割合は、ポリアミド樹脂 100 重量部に対し、1~25 重量部、好ましくは 2~20 重量部、より好ましくは 3~15 重量部の範囲で用いられる。

1 重量部未満の場合、難燃性の効果が見られず、また 25 重量部を超えた場合においては、難燃性には効果がみられるものの、成形時にガスが発生し成形品の外観を損ねたり、機械特性が低下するので好ましくない。

【0027】

本発明においてポリアミド樹脂とトリアジン系難燃剤は溶融混練することが好ましく、溶融混練には公知の方法を用いることができる。

例えば、バンバリーミキサー、ゴムロール機、ニーダー、単軸もしくは二軸押出機などを用い、150~350 deg C の温度で溶融混練して組成物とすることができる。

【0028】

本発明におけるポリアミドオリゴマーの配合方法はドライブレンド、表面付着、溶融混練、およびマスターペレット化等いかなる配合方法を用いてもよい。

【0029】

本発明は難燃性、流動性、離型性ならびに機械特性に悪影響を与えない範囲で、強化剤、耐衝

【0023】

cyanuric acid , with cyanuric acid , isocyanuric acid and those derivative , you can list for example cyanuric acid , isocyanuric acid , trimethyl cyanurate , trimethyl isocyanurate , triethyl cyanurate , triethyl isocyanurate , tri (n-propyl) cyanurate , tri (n-propyl) isocyanurate , methyl cyanurate , methyl isocyanurate , diethyl cyanurate , diethyl isocyanurate etc.

【0024】

melamine cyanuric acid are equimolar reactant of melamine and cyanuric acid , but always it is a equimolar reactant with not to limit, portion of functional group being free state , with substituent optionally substitutable .

【0025】

Especially, you can list to this invention melamine cyanuric acid as preferred triazine type flame retardant .

【0026】

Regarding to this invention, proportion of triazine type flame retardant is used in range of 1 -25 parts by weight , preferably 2~20parts by weight , more preferably 3~15parts by weight vis-a-vis polyamide resin 100parts by weight .

When it is under 1 part by weight , not be able to see effect of flame resistance ,in addition when it exceeds 25 parts by weight , putting, although you can seeeffect in flame resistance , when forming gas to occur, to impair the external appearance of molded article , because mechanical property decreases, it is not desirable.

【0027】

Regarding to this invention, polyamide resin and triazine type flame retardant melt mixing doing aredesirable, can use known method to melt mixing .

Making use of for example Banbury mixer , rubber rolling mill , kneader , single screw or twin screw extruder etc, melt mixing doing with temperature of 150 -350 deg C, it can make composition .

【0028】

blending method of polyamide oligomer in this invention making use of what blending method such as dry blend , surface deposition , melt mixing , and master pellet conversion is good.

【0029】

this invention in range which does not give adverse effect to flame resistance , fluidity , mold release property and

撃改良剤、耐熱安定剤、耐候剤、無機結晶核剤、脂肪酸金属塩、着色剤等を添加してもよい。

[0030]

本発明において、N,N'-ビスステアリルコハクアミドのような二塩基酸とモノアミンとのアミドやエチレンステアリルアミドのようなジアミンとモノカルボン酸とのアミドを併用することは意外にも可能である。

本発明者らは、ここにおいても従来の知見ではとうてい類推することのできない事実を発明した。

すなわち、エチレンビスステアリルアミドのような、従来からの離型剤を配合した場合には、前述したように物性の改善は全く認められないが、本発明の末端および分子量の制限されたポリアミドオリゴマーとエチレンビスステアリルアミド等を併用することにより、本発明の効果を損なわずに本発明に使用するポリアミドオリゴマーの添加量を減少させることができる。

[0031]

本発明のポリアミド樹脂組成物は、難燃性、流動性、離型性をさらに改善しつつ、優れた機械特性をもつ樹脂組成物であり、スイッチ類、超小型スライドスイッチ、DIP スイッチ、スイッチのハウジング、ランプソケット、結束バンド、コネクタ、コネクタのハウジング、コネクタのシェル、IC ソケット類、コイルボビン、ボビンカバー、リレー、リレーボックス、コンデンサーケース、モーターの内部部品、小型モーターケース、ギヤ・カム、ダンシングプーリー、スペーサー、インシュレーター、キャスター、端子台、電動工具のハウジング、スターターの絶縁部分、キャニスター、チャンバータンク、ヒューズボックス、エアクリーナーケース、エアコンファン、ターミナルのハウジング、吸排気パイプ、ベアリングリテーナー、シリンダーヘッドカバー、インテークマニホールド、ウォーターパイプインペラ、クラッチレリーズベアリングハブ、耐熱容器、電子レンジ部品、炊飯器部品、プリンターリボンガイドなどに代表される電気・電子関連部品、自動車・車両関連部品、家庭・事務電気製品部品、コンピュータ関連部品、ファクシミリ・複写機関連部品、機械関連部品、その他各種用途に有用である。

[0032]

[実施例]

以下に実施例をもって本発明の有用性を詳細

mechanical property, may add reinforcement, impact modifier, heat resistant stabilizer, antiweathering agent, inorganic crystal nucleating agent, aliphatic acid metal salt, colorant etc.

[0030]

Regarding to this invention, it is even unexpectedly possible to jointly use of dibasic acid like N, N'-bis stearyl amide and amide of diamine and the mono carboxylic acid monoamine a amide and like ethylene stearyl amide.

As for these inventors, in here with conventional knowledge fact which possibly analogy cannot do was invented.

When it seems like namely, ethylene bis stearyl amide, from until recently mold release is combined, as mentioned earlier, improvement of property is not completely recognized. Without impairing effect of this invention, by jointly using end of this invention and polyamide oligomer and ethylene bis stearyl amide etc where molecular weight is restricted, addition quantity of polyamide oligomer which is used for this invention can be decreased.

[0031]

polyamide resin composition of this invention, while furthermore improving flame resistance, fluidity, mold release property, with resin composition which has mechanical property which is superior, Switch and the electricity * electron related part, automobile * vehicle related part, household * office electric appliance part, computer related part, facsimile * copier related part, machine related part, which is represented in housing, exhaust pipe, bearing retainer, cylinder head cover, intake manifold, water pipe impeller, clutch release bearing hub, heat resistant container, microwave oven part, rice cooker part, printer ribbon guide etc of insulation portion, canister, chamber tank, fuse box, air cleaner case, air conditioner fan, terminal of housing, starter of interior part, miniature motor case, gear * cam, dancing pulley, spacer, insulator, caster, terminal, electric tool of shell, IC socket, coil bobbin, bobbin cover, relay, relay box, condenser case, motor of housing, connector of housing, lamp socket, bundle dope, connector, connector of ultraminiature slide Switch, DIP Switch, Switch in addition is useful in various application.

[0032]

[Working Example(s)]

usefulness of this invention is explained in detail below with

に説明するが、本発明がこれらに限定されるものではない。

なお、本実施例に示す難燃性は UL-94 の方法に、機械的物性値は ASTM で定められた方法に準じて実施した。

また、本実施例に示す流動性(スパイラルフロー)は射出成形機を用い、1mm 厚の流動長試験片を樹脂圧 1000kg/cm² で成形し、試験片のスパイラル流動長を測定した。

離型性は射出成形機を用い、樹脂圧は最低充填圧力+50kg/cm² で箱型成形品を成形し、その時の突き出しピンの圧力を測定して評価した。

突き出しピンの圧力が低ければ離型性が良いことを示す。

なお、熔融混練温度および射出成形温度はナイロン 6 の場合、シリンダー温度=245 deg C、金型温度=80 deg C、ナイロン 6・6 の場合はシリンダー温度=275 deg C、金型温度=80 deg C で成形を行った。

【0033】

参考例

耐圧 30kg/cm² のオートクレーブに表-1 に示す原料を仕込み窒素雰囲気にして密閉加圧下、180 deg C まで昇温した。

180 deg C 到達の後、管内温度を維持したまま放圧を行い、3 時間かけて管内圧を大気圧にした。

この後徐々に昇温しながら窒素気流下 1 時間反応を続けた。

【0034】

冷却の後内容物を粉砕し A-F のポリアミドオリゴマーを得た。

【0035】

ポリアミドオリゴマーの分子量は、 α -クロロナフタレンまたはヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒として GPC 分析して算出した。

【0036】

また同様に比較例 G、H の脂肪族アミド化

Working Example ,but it is not something where this invention is limited in these.

Furthermore, as for flame resistance which is shown in this working example in method of UL-94, mechanical property value it executed according to method which is decided with ASTM .

In addition, as for fluidity (spiral flow) which is shown in this working example flow length test piece of 1 mm thickness it formed with resin pressure 1000kg/cm²; making use of injection molding machine , measured spiral flow dynamic length of test piece .

As for mold release property as for resin pressure box molding it formed with minimum filling pressure +50kg/cm²; making use of injection molding machine , measured pressure of ejection pin of that time and evaluation did.

If pressure of ejection pin is low, fact that mold release property is good is shown.

Furthermore, melt mixing temperature and injection molding temperature in case of nylon 6 , in case of cylinder temperature =245 deg C, mold temperature =80 deg C, nylon 6 * 6 formed with cylinder temperature =275 deg C, mold temperature =80 deg C.

【0033】

Reference Example

You inserted starting material which in autoclave of pressure resistance 30kg/cm²; is shown in the Table 1 and under sealed pressurization , temperature rise you did to 180 deg C to the nitrogen atmosphere .

180 deg C arrivals later, while inside-tube temperature was maintained it did the pressure release , 3 hours applied and designated internal pipe pressure as atmospheric pressure .

While after this temperature rise doing gradually, it continued 1 hour reaction under nitrogen stream .

【0034】

Rear contents of cooling powder fragment was done and polyamide oligomer of the A-F was acquired.

【0035】

GPC analysis doing with the; α -chloro naphthalene or hexafluoroisopropanol as solvent it calculated molecular weight of polyamide oligomer .

【0036】

In addition it produced also aliphatic amide compound of

化合物も製造した。

Comparative Example G, H to similar.

【0037】

【0037】

【表 1】

【Table 1】

表 1

	原料仕込量 (重量部)								分子量
	ステアリン酸	ベヘン酸	フェニル酢酸	ステアリン酸アミン	エチレンジアミン	ヘキサメチレンジアミン	セバシン酸	カプロラクトム	
A	1136				400		808	750	1000
B				1080	240		1212	750	1200
C		682				600	808	750	1900
D			136	270	400		808	150	1400
E	284				750		2020	200	2800
F	160					1280	2020	200	4800
G	1420					290		600	600
H	1420				160			1000	600

実施例 1~7

相対粘度 2.5 のナイロン 6、相対粘度 2.7 のナイロン 6・6、メラミンシアヌル酸、メラミンおよびポリアミドオリゴマー(A~F)を表 2 の記載量の割合でリボンブレンダーに仕込み混合した後、40mmφベント付押出機を使用し、熔融混練-ペレット化した。

次に得られたペレットを住友ネスタール射出成形機プロマト 40/25(住友重機械工業(株)製)に供し、燃焼試験片、引張り試験片、スパイラルフローおよび箱型成形品を成形した。

【0038】

その結果、本発明の難燃性ポリアミド樹脂組成物は難燃性、流動性、離型性、機械特性が優れるとともに、良好な成形外観を有することがわかった。

【0039】

比較例 1~2

実施例と同様のナイロンにメラミンシアヌル酸、ポリアミドオリゴマー(G~H)を表 2 の記載量の割合で仕込み、実施例と同様の方法で試験片を得て、同様の評価を行った。

【0040】

表面外観、難燃性は良好であったが、流動性、離型性、機械特性は十分とは言えなかった。

【0041】

比較例 3

実施例と同様のナイロンにメラミンシアヌル酸を表 2 の記載量の割合で仕込み、実施例と同様の方法で試験片を得て、同様の評価を行った。

【0042】

表面外観、難燃性は良好であったが、流動性、離型性、機械特性は十分とは言えなかった。

【0043】

比較例 4

実施例と同様な方法で評価を行ったが、ポリアミドオリゴマーの配合量が多いため、流動性、離型性は良好なものの難燃性、剛性が低下し、表面外観も悪かった。

Working Example 1~7

You inserted nylon 6 * 6, melamine cyanuric acid, melamine and polyamide oligomer (A~F) of nylon 6, relative viscosity 2.7 of relative viscosity 2.5 in ribbon blender at ratio of statement quantity of Table 2 and aftermixing, you used 40 mm diameter vent-equipped extruder, melt mixing-pelletizing did.

It offered pellet which is acquired next to Sumitomo Nestal injection molding machine Promat 40/25 (Sumitomo Heavy Industries Ltd. (DB 69-053-6396) make), burning test piece, tensile test piece, spiral flow and box molding formed.

【0038】

As a result, as for flame-resistant polyamide resin composition of this invention as flame resistance, fluidity, mold release property, mechanical property is superior, it understood that it possesses satisfactory molding external appearance.

【0039】

Comparative Example 1~2

In nylon which is similar to Working Example melamine cyanuric acid, polyamide oligomer (G~H) obtaining the test piece with method which is similar to addition, Working Example at ratio of the statement quantity of Table 2, it did similar evaluation.

【0040】

surface external appearance, flame resistance was satisfactory, but fully you could not call the fluidity, mold release property, mechanical property.

【0041】

Comparative Example 3

In nylon which is similar to Working Example melamine cyanuric acid obtaining the test piece with method which is similar to addition, Working Example at ratio of the statement quantity of Table 2, it did similar evaluation.

【0042】

surface external appearance, flame resistance was satisfactory, but fully you could not call the fluidity, mold release property, mechanical property.

【0043】

Comparative Example 4

evaluation was done with Working Example and same method, but because compounded amount of polyamide oligomer is many, as for fluidity, mold release property flame resistance, stiffness of satisfactory ones decreased, also

【0044】

比較例 5

実施例と同様な方法で評価を行ったが、メラミンシアヌール酸の配合量が多いため、難燃性は良好なものの流動性、剛性が低下し、表面外観も悪かった。

【0045】

比較例 6

実施例と同様のナイロンにポリアミドオリゴマーを表 2 の記載量の割合で仕込み、実施例と同様の方法で試験片を得て、同様の評価を行った。

【0046】

表面外観、流動性、離型性は良好であったが、難燃性、機械特性は十分とは言えなかった。

【0047】

【表 2】

surface external appearance was bad.

[0044]

Comparative Example 5

evaluation was done with Working Example and same method , but because compounded amount of melamine cyanuric acid is many, as for flame resistance fluidity , stiffness of satisfactory ones decreased, also surface external appearance was bad.

[0045]

Comparative Example 6

In nylon which is similar to Working Example polyamide oligomer obtaining the test piece with method which is similar to addition , Working Example at ratio of the statement quantity of Table 2 , it did similar evaluation .

[0046]

surface external appearance , fluidity , mold release property was satisfactory, but fully you could not call the flame resistance , mechanical property .

[0047]

[Table 2]

表 2

	ポリアミド 重量部	ポリマー 重量部	MC *1 重量部	メラミン 重量部	難燃性 1/32"	流動性 mm	離型性 kg	引張強度 kgf/cm ²	引張伸び %	衝撃値*2 kgfcm/cm	外 観
実施例 1	H6 100	A 0.1	10	—	V-0	150	60	820	38	4.0	○
実施例 2	H6 100	B 0.5	10	—	V-0	155	55	800	40	4.2	○
実施例 3	H6 100	C 0.7	—	15	V-0	150	60	810	37	3.9	○
実施例 4	H66 100	D 0.7	7	—	V-0	150	60	900	33	3.8	○
実施例 5	H66 100	E 1.0	7	—	V-0	155	50	920	34	4.0	○
実施例 6	H66 100	F 1.0	—	12	V-0	150	55	915	35	4.1	○
実施例 7	H66 100	A 0.1 S*3 0.2	10	—	V-0	150	55	815	33	3.8	○
比較例 1	H6 100	G 0.5	10	—	V-0	130	185	780	15	3.8	○
比較例 2	H66 100	H 0.5	7	—	V-0	125	195	870	12	3.8	○
比較例 3	H6 100	—	10	—	V-0	125	190	780	13	3.8	○
比較例 4	H66 100	A 15	7	—	V-2	160	45	720	25	5.0	×
比較例 5	H6 100	B 0.5	27	—	V-0	135	65	600	5	2.8	×
比較例 6	H66 100	C 0.7	—	—	V-2	155	55	850	120	5.0	○

Note: *1 MCはメラミンシアヌール酸の略
 *2 衝撃値はノッチ付120°衝撃値を示す
 *3 Sはエチレンビスステアリアルアミドを示す

【0048】

【発明の効果】

本発明の難燃性ポリアミド組成物は、流動性、離型性が良好で成形サイクルを短縮することができ、生産性を著しく向上させることができるとともに得られた成形品は良外観で難燃性、機械特性的にも優れたものを得ることができる。

[0048]

[Effects of the Invention]

As for flame resistance polyamide composition of this invention, fluidity, mold release property being satisfactory, it is possible to shorten molding cycle, molded article which as it can improve considerably, acquires productivity can acquire those which are superior even flame resistance, mechanical property in good external appearance.